

**(19) Japanese Intellectual Property Office (JP)**

**(12) Laid-Open Publication (A)**

(11) Laid-Open Publication No.: 63-138701

(43) Laid-Open Publication Date: June 10, 1988

(21) Application No.: 61-285466

(22) Application Date: November 29, 1986

(54) Title of invention:

METHOD FOR FABRICATING PTC DEVICE

**CLAIM**

A method for fabricating a PTC device comprising at least two sheets of metallic electrodes and a PTC composition joined with the electrodes, wherein the PTC composition is formed by mixing at least one type of polymer and conductive particles to uniformly disperse the particles in the polymer, and a step of heating the PTC composition at a temperature near a melting point of a polymer having a low melting point among polymers used for mixing and a step of quenching the PTC composition at a temperature of lower than 0°.

## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭63-138701

⑤Int.Cl. <sup>4</sup> H 01 C 7/02 // C 08 K 3/04 C 08 L 101/00	識別記号 CAH KAB	厅内整理番号 2109-5E 6845-4J A-6845-4J	④公開 昭和63年(1988)6月10日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)
---	--------------------	---	---

⑤発明の名称 PTC素子の製造法

⑥特願 昭61-285466  
 ⑦出願 昭61(1986)11月29日

⑧発明者 田中秀明 茨城県稻敷郡基崎町天宝喜757 日本メクトロン株式会社  
 南茨城工場内  
 ⑨発明者 荒井光男 茨城県稻敷郡基崎町天宝喜757 日本メクトロン株式会社  
 南茨城工場内  
 ⑩出願人 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
 ⑪代理人 弁理士 佐藤一雄 外2名

## 明細書

子の製造法。

## 1. 発明の名称

PTC素子の製造法

4. 該加熱工程および該急冷却工程の熱履歴を複数回繰返す、特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載のPTC素子の製造法。

## 2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも2枚の金属電極と、その電極と接合したPTC組成物とからなるPTC素子の製造法であつて、該PTC組成物が少なくとも1種の重合体及び導電性粒子を混練して該重合体中に該粒子を均一に分散してなるものであり、PTC組成物を、混練に用いる重合体のうち融点の低い重合体の融点近傍の温度に加熱する工程および温度以下の温度に急冷却する工程に付することを特徴とするPTC素子の製造法。

2. 融点の低い重合体の融点近傍の温度が、融点の低い重合体の融点±20℃である、特許請求の範囲第1項記載のPTC素子の製造法。

3. マイナス20~60℃に急冷却する、特許請求の範囲第1項または第2項記載のPTC素

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、電気素子の製造法に関し、より詳細には、温度上昇に伴って比較的狭い温度領域で電気抵抗が急増する性質(PTC特性(Positive temperature coefficient))を有する素子、すなわち、PTC素子の製造法に関する。

## (従来の技術)

PTC組成物は、一定の温度に上昇すると発熱が止まるヒータ、正特性サーミスタ(PTC THERMISTOR)、感熱センサ、電池などを含む回路が短絡したときジュール熱に基づく自己発熱により抵抗値が増大して過電流を所定の電流以下に制限し他方その短絡が解除されたとき回路が復帰する回路保護素子などに利用することができる。PTC組

成物として、現在種々の物質が開発され、例えば、ポリエチレン、エチレンーアクリル酸共重合体など少なくとも1種の重合体の樹脂にカーボンブラックなどの導電性粒子が均一に分散されたものがある。

従来、PTC組成物の調製は、一般的に、重合体として用いる1種またはそれ以上の樹脂に必要量のカーボンブラックを添加し、例えば、ニードルおよび／または2本ロールで混練して製造されている。このPTC組成物からPTC素子が、例えば、次の様に製造されている。このPTC組成物をフィルム状に成形し、フィルムの上下に金属箔の電極を熱圧着して被覆体を形成し、この被覆体を所望の寸法に切断し、電極表面のリードを電気的に接続して製造されている。

#### [発明が解決しようとする問題点]

PTC素子として、また、PTC組成物として好ましい特性は、高温で抵抗値（ピーク抵抗）が大きいことと共に、室温で $100\text{ m}\Omega$ 以下の低い抵抗値（室温抵抗）を有すること、すなわち、ピー

の重合体およびカーボンブラックなどの導電性粒子を混練し該重合体中に該粒子を均一に分散してなるものであり、PTC組成物を、混練に用いる重合体のうち融点の低い重合体の融点近傍の温度に加熱し更にこの加熱混練物を零度以下の温度に急冷却する加熱および急冷却工程に付すことを特徴とするものである。

この発明の好ましい態様において、融点の低い重合体の融点近傍の温度を融点の低い重合体の融点±20℃にすることができる。

この発明の好ましい態様として、急冷却をマイナス20～60℃に冷却して行うことができる。

この発明の好ましい態様として、加熱および急冷却工程の熱履歴を繰返すことができる。

以下、この発明を、より詳細に説明する。

#### 重合体

この発明に於いて用いる重合体として、ポリエチレン、ポリエチレンオキシド、 $\epsilon$ -4-ポリブタジエン、ポリエチレンアクリレート、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーアク

ク抵抗／室温抵抗の高い比を得ることである。

しかしながら、従来のPTC素子の製造法では、必ずしも低い室温抵抗値が得られず、しかも、製造ロットごとに室温抵抗が大きく異なるという問題点がある。

本発明は、上述の背景に基づいてなされたものであり、その目的とするところは、 $100\text{ m}\Omega$ 以下の低い室温抵抗を有すると共に、製造ロットごとの室温抵抗のバラツキがないPTC素子を製造することのできる方法を提供することである。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明者は、上述の目的達成のために種々の試験・研究の結果、混練から得られた混練物を加熱及び急冷却の熱履歴に付すことにより良好なPTC特性を有する素子が得られるとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のPTC素子の製造法は、少なくとも2枚の金属電極と、その電極に接合されたPTC組成物とからなるPTC素子を製造する方法であって、該PTC組成物が少なくとも1種

リル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリカプロラクタム、フッ素化エチレンープロピレン共重合体、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化エチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ステレンーアクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアルキレンオキシド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、フッ素樹脂、およびこれ等のうちから選ばれた少なくとも2種のブレンドポリマー等がある。この発明において、重合体の種類、組成比などは、所望の性能、用途などに応じて適宜選択することができる。

#### 導電性粒子および添加物

重合体に分散される導電性粒子としては、カーボンブラック、黒鉛、スズ、銀、金、銅などの導電性物質の粒子、および銀めつき粒子などを用いることができる。

PTC組成物の調製に際して、上記の重合体、導電性粒子以外に、必要に応じて種々の添加剤を

混合することができる。そのような添加剤として、例えば、アンチモン化合物、リン化合物、塩素化化合物、臭素化化合物などの難燃剤、酸化防止剤、安定剤などがある。

このPTC組成物は、その原材料、重合体、導電性粒子、その他添加剤を所定の割合で配合・混練して調製される。

#### 混練

この発明において、重合体と導電性粒子との混練に際し、例えば、ニーダーおよび／または2本ロールで重合体中に導電性粒子を吸込ませ、更に、重合体中に導電性粒子を均一に分散させる。この発明において一段階で混練することもできるが、二段階に分けて混練することもできる。

この発明において、この二段階混練を、予偏混練と本混練とにわけて行う場合、用いる重合体を少なくとも2種とし、その重合体と導電性粒子との混練を、各重合体毎に、その重合体と導電性粒子と予偏混練し、次いで各予偏混練物を所定の割合で本混練することもできる。この発明におい

て予偏混練および本混練は、各重合体毎に、その重合体と導電性粒子とを混練して行われる。重合体と粒子との配合割合は、目的組成物の粒子含量、重合体の種類、ニーダーまたは2本ロールなどの混練機の種類などに応じて適宜選択することができる。この発明において、予偏混練および本混練前に粉碎、加热、混合などの前処理をしてよい。混練に際する温度は、混練する重合体の融点より高い温度の温度範囲である。これは、その範囲で、混練する重合体がゲル化して導電性粒子を均一に分散させることができるからである。

混練前に重合体の加热の前処理をする場合、重合体をその融点より高い温度範囲に予め加热し軟化させた後、導電性粒子を添加して混練することが好ましい。

この発明において、一段階で混練する場合、混練前に、前混合、加热、添加物混入などの前処理を行うことができる。この混練に用いられる装置は、ニーダーおよび2本ロール等の混練機である。この混練に際する温度は、任意であるが、好まし

くは、用いる重合体の融点より高い温度範囲である。したがつて、用いる重合体の種類によってその温度範囲が異なる。混練に際し予め加热・軟化させる態様では、用いる重合体の融点のうち最も高い融点高い温度で混練することが好ましい。

添加剤をPTC組成物に混入させる場合、この添加剤を混練の前後に、または、混練と同時に添加してもよい。

#### PTC素子の調製

この発明においてPTC組成物と電極とを接合してPTC素子を製造する方法は、通常の方法で行うことができる。例えば、PTC組成物をフィルム状に成形し、フィルムの上下に金属箔の電極を熱圧着して試験体を形成し、この試験体を所定の寸法に切断し、電極表面にリード線を半田付け、スポット溶接法などで接合してPTC素子を製造することができる。

#### 熱履歴

この発明の特徴は、混練により得られたPTC組成物を熱履歴に付すことである。

この発明において熱履歴は、加热および急冷却の工程からなり、この熱履歴を一回若しくは複数回繰返してもよい。熱履歴の加热は、混練に用いる重合体のうち融点の低い重合体の融点近傍の温度に加热して行われる。好ましい加热温度は、混練に用いる重合体のうち融点の低い重合体の融点の±20℃の温度範囲である。この温度範囲に維持、放置する時間は、用いる重合体の種類、組成などに応じて適宜変更することができるが、例えば、2~20分、好ましくは、5~10分間である。

熱履歴の急冷却は、零度以下の温度に、好ましくは、マイナス20~60℃に急激に冷却して行う。この低温状態に維持する時間は、用いる重合体の種類、組成などに応じて適宜変更することができるが、例えば、2~20分、好ましくは、5~10分間である。この急冷却は、例えば、液体窒素、ドライアイス、液体酸素、液体ヘリウムなどを用いて行うことができる。

上記の説明において、この発明の熱履歴は、P

PTC素子の調製後に引抜いて実施されたが、この発明においては、前記のPTC素子の調製前、または調製中に熱履歴を行うこともできる。

#### (作用)

この発明が上記のように構成されているので、下記のように作用する。

この発明における熱履歴のメカニズムは、必ずしも明らかではないが、次のように作用するものと考えられる。熱圧着によりPTC組成物と電極とが巨視的には一応接合するが、微視的にはPTC組成物と電極との界面では不均一に接合している。この発明の熱履歴によってその不均一が解消すると考えられる。さらに、ニーダー若しくは2本ロールなどの混練機での混練で導電性粒子は巨視的には重合体中にはほぼ均一に分散されるが、微視的にはカーボンブラックなどの導電性粒子と重合体との界面において不均一に接触していると考えられる。加熱によって重合体が軟化して導電性粒子と重合体との接触距離を狭め、急冷却によってマトリックスの重合体が微細に破断し、その破

断片が空隙に入つて更にその接触距離を短縮する。この熱履歴を繰返すことにより微視的に導電性粒子と重合体との界面において均一に接触する。以上の説明はこの発明のよりよい理解のためであり、この発明の範囲を制限するものではない。

#### (実験例)

この発明を、例示によつて具体的に説明する。

#### 比較例

下記組成のPTC特性を有する物質を調製した。

	重量%
重合体…高密度ポリエチレン	…26
（東洋曹達製、HDPE 5100）	
エチレンーアクリル酸共重合体…26	
（エクソン社製、EAA5000）	
導電性粒子…カーボンブラック	…47
（キャボット社製スターリングV）	
酸化防止剤…イルガノックス1010	…1
PTC組成物の原料を2本ロール（株式会社安田精機製作所製、191-TM）に投入し、180℃、30分で混練した。得られたPTC組	

成物をフィルム状に成形し、フィルムの上下に厚さ100μmのニッケル箔の電極を載せ、加熱しながら圧着して電極と組成物を接触し、圧力をかけながら冷却して接合して積層体を作製し、次いで10.5mm×10.5mmに切断して厚さ0.45mmのPTC素子を製造した。

この様にして得られたPTC素子1865個について、室温抵抗を測定した。その結果、平均室温抵抗は48.67mΩであり、バラツキはσ=4.64である。

#### 実施例1

比較例で得られたPTC素子を、加熱して80℃で10分間放置し、次いでマイナス40℃へ急冷却し、その温度で10分間放置し、更に加熱して80℃で5分間放置し、次いで室温に戻した。得られたPTC素子について室温抵抗を測定した結果、平均室温抵抗は5mΩだけ下がった。

#### 実施例2

実施例1で得られたPTC素子のうち室温抵抗が46mΩ以上のPTC素子を、実施例1と同様

の熱履歴に付した結果、室温抵抗は更に3.5mΩだけ下がった。次いで、この熱履歴後のPTC素子のうち室温抵抗が46mΩ以上のPTC素子を、実施例1と同様の熱履歴に付した結果、室温抵抗は更に2.0mΩだけ下がった。その結果、1792個のPTC素子について、平均室温抵抗は43.4mΩであり、バラツキはσ=2.66であった。

#### (発明の効果)

この発明によつて次の効果を得ることができる。実施例で実証されるように、従来法によるPTC素子に比べて、室温抵抗の小さくかつバラツキの少ないPTC素子を得ることができる。

出版代理人 佐藤一雄